

10/02,362

PTO 04-1745

CY=DE DATE=19711125 KIND=OLS
PN=2 024 724

QUINONE ELECTRODES FOR PRIMARY AND SECONDARY BATTERIES
[Chinonelektroden für Primär- und Sekundärbatterien]

H. Alt, et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
Washington, D.C. February 2004

Translated by: FLS, Inc.

PUBLICATION COUNTRY	(10): DE
DOCUMENT NUMBER	(11): 2024724
DOCUMENT KIND	(12): OLS (13): Offenlegungsschrift
PUBLICATION DATE	(43): 19711125
PUBLICATION DATE	(45):
APPLICATION NUMBER	(21): P2024724.9
APPLICATION DATE	(22): 19700515
ADDITION TO	(61):
INTERNATIONAL CLASSIFICATION	(51):
DOMESTIC CLASSIFICATION	(52): 21k9, 29/00
PRIORITY COUNTRY	(33):
PRIORITY NUMBER	(31):
PRIORITY DATE	(32):
INVENTOR	(72): Alt, H.; Köhling, A.; Benda, K.; Sandstede, G.; Binder, H.
APPLICANT	(71): Battelle-Institut e. V.
TITLE	(54): QUINONE ELECTRODES FOR PRIMARY AND SECONDARY BATTERIES
FOREIGN TITLE	[54A]: Chinonelektroden für Primär- und Sekundärbatterien

This invention relates to electrodes for primary and secondary /1
batteries, that contain reversibly reducible quinonoid organic
compounds and a conductive material, preferably activated carbon as
their active electrode material.

In the past, primary and secondary batteries have used /2
inorganic compounds almost exclusively as their electrode materials,
although some organic compounds theoretically possess higher energy
densities. In recent years, tests have been carried out, in
particular, on organic halogen compounds, peroxides and nitrogen
compounds to determine their suitability as cathode materials(1).
Aromatic polynitro compounds have been of the greatest interest, since
they have an unusually high theoretical capacity and can be charged at
very high current densities (2).

Common to all organic substances tested thus far is the fact that
they are irreversibly reduced and, thus, can be used only in primary
batteries.

In addition, their cathode potentials are relatively low.

Sufficient cell voltages can be achieved only in combination with
very non-noble metals, such as magnesium. Self-discharge in these
batteries is very high.

Organic substances that can be reversibly reduced contain as a
structural feature at least one quinonoid system. Thus, an attempt

* Numbers in margin indicate pagination in foreign text.

has been made (3, 4) to use quinones as a cathode substance.

/3

However, either these compounds have insufficient durability or the capacity of the electrode mass is too low. Condensation with formaldehyde produces stable polymeric quinones (5), to be sure, but significant quantities of phenol must be added, which has an adverse effect on energy density.

It has now been found that quinone/carbon electrodes of extraordinary stability and high capacity are obtained if, in accordance with this invention, the electrodes are rechargeable with oxygen and the quinones contain electrophilic groups as substituents, whereby activated carbon is provided as the conductive material.

The hydroquinones in the electrodes, in contact with suitable activated carbons, are reoxidized into quinones by the oxygen.

In accordance with and advantageous embodiment of the invention, the electrodes are made as hydrophobic, air-breathing quinone/carbon electrodes, so that they can be recharged with oxygen in the air while in the resting stated.

The electrodes can advantageously contain substituted p-benzoquinones, o-benzoquinones, or diphenoquinones with F, Cl, NO₂, SO₃H, or CN as substituents.

/4

Moreover, the electrodes in accordance with this invention can also contain activated carbon with a specific surface area of 900 to 1,500 m²/g and polytetrafluoroethylene as a hydrophobic substance.

In an additional embodiment the quinonoid compounds are applied to high surface-area carbon by adsorptive means.

Finally, it is advantageous in accordance with this invention if quinone and conductive material are pressed and sintered with a thermoplastic, such as polyethylene, with or without the addition of a foaming agent, to form a mechanically stable electrode.

In primary batteries the electrodes of this invention offer advantage that with a small cathode large quantities of anode material can be oxidized. An additional advantage of quinone electrodes is that the amount of charge produced by the quinone content in sulfuric acid or ammonium chloride solution can be /5 extracted at very high current densities (500 mA/cm^2) and low polarization ($<100 \text{ mV}$). Thus, the capacity and energy density of primary batteries can be significantly increased by using hydrophobic quinone/carbon electrodes.

Good results are also obtained using the electrodes of this invention in filler batteries with liquid fuel such as methanol or formic acid, since these compounds are not oxidized at quinone electrode and, thus, no mixed potentials occur.

Capacity and energy density are also increased in secondary batteries, since the capacity of the cathode can be designed to be much lower than that of the anode, due to its independent recharging.

References:

- (1) E. Voss, Lecture on the occasion of the Conference on Organic Electrosynthesis" of the GDCh Expert Group on Applied Electrochemistry", 6.-8. October 1969, Bonn/Rhein; c.f. also K.H.M. Braeuer, J.A. Harvey, Status Report 1967, US Army Electronics Command, N.J.;
- (2) M.A. Gutjahr u. K.D. Beccu, Chem. Ing. Technik 42, 202 (1970); /6
- (3) C.K. Morehouse, R. Glicksman, U.S.O 2,836,645, May 27, 1958;
- (4) P. Faber, D.P. 1.035.227, 31 Juli 1958;
- (5) H.G. Cassidy, K.A. Kun, Redox Polymers, Interscience, 1965.

1. Electrodes for primary and secondary batteries with substituted, reversibly reducible quinones and conductive material, characterized in that the electrodes are rechargeable with oxygen and that the quinones contain electrophilic groups as substituents, whereby activated carbon is preferably provided as a conductive material.

2. Electrodes as recited in 1, characterized in that they are made in the form of hydrophobic, air-breathing electrodes.

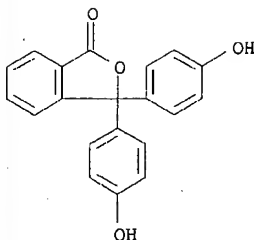
3. Electrodes as recited in Claim 1 or 2, characterized in that they contain substituted p-benzoquinones, o-benzoquinones, or diphenoquinones with F, Cl, NO₂, SO₃H, or CN as a substituent.

4. Electrodes as recited in Claims 1 through 3, characterized in that they contain tetrachloro-p-benzoquinone, 3,3'-dichlorodiphenoquinone, or tetrachloro-diphenoquinones.

5. Electrodes as recited in Claims 1 through 4, characterized in that they contain activated carbon with specific surface areas of 900 TO 1,500 m²/G (measured in accordance with BET) and contain polytetrafluoroethylene as a hydrophobic substance.

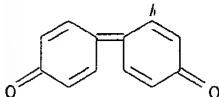
6. Electrodes as recited in Claims 1 through 5, characterized in that the quinonoid compounds are adsorptively applied to high surface-area carbon.

7. Electrodes as recited in Claims 1 through 6, characterized in that quinone and conductive material are pressed and sintered with a thermoplastic, such as polyethylene, with or without the addition of a foaming agent, to form a mechanically stable electrode



IC G01N
 NCL 324029500
 CC 77-2 (Electrochemistry)
 ST secondary battery charge test strip
 IT Batteries, secondary
 (charge and internal leakage of, paper or cloth strip test for)
 IT 77-09-8 7647-14-5, uses and miscellaneous
 (in battery charge and in leakage detn. with paper or
 cloth strip)

L9 ANSWER 51 OF 53 HCAPLUS COPYRIGHT 2004 ACS on STN
 1972:67434 Document No. 76:67434 Quinone electrodes for primary and
 secondary batteries. Alt, Hartmuth; Koehling, Alfons; Von
 Benda, Klaus; Sandstede, Gerd; Binder, Horst (Battelle-Institut
 e.V.). Ger: Offen. DE 2024724 19711125, 9 pp. (German). CODEN:
 GWXXBX. APPLICATION: DE 1970-2024724 19700515.
 AB The quinone-activated C electrodes are recharged with O, while the
 quinones contain electron-attracting groups as substituents.
 Excellent stability and high capacity are claimed.
 IT 494-72-4
 (in activation of carbon electrodes; for primary and secondary
 batteries)
 RN 494-72-4 HCAPLUS
 CN 2,5-Cyclohexadien-1-one, 4-(4-oxo-2,5-cyclohexadien-1-ylidene)-
 (9CI) (CA INDEX NAME)



IC H01M

- CC 77 (Electrochemistry)
ST carbon quinone electrode; **battery** quinone electrode
IT Electrodes
(**battery**, carbon, activated by quinone)
IT 7440-44-0, uses and miscellaneous
(electrodes, quinone-activated, for primary and secondary
batteries)
IT 106-51-4, uses and miscellaneous 494-72-4 583-63-1
(in activation of carbon electrodes, for primary and secondary
batteries)
- I.9 ANSWER 52 OF 53 HCAPLUS COPYRIGHT 2004 ACS on STN
1962:439108 Document No. 57:39108 Original Reference No. 57:7845e-h
Comparison of antimicrobial activity of different dye groups with
their in vitro activity on cells of Ehrlich adenocarcinoma.
Aizenman, B. Yu.; Shvaiger, M. O.; Mandrik, T. P.; Zelepukha, S. I.;
Kiprianova, O. A. Mikrobiol. Zh., Akad. Nauk Ukr. RSR, 22(6), 52-61
(Unavailable) 1961.
- AB Of 113 investigated dyes 46 inhibited the Ehrlich ascitic
adenocarcinoma cells in vitro. The sensitivity of cancer
cells to **primary** dyes frequently ran parallel to
their action against Staphylococcus aureus No. 209, Stylonichia, and
less frequently against Mycobacterium B5 and Actinomyces griseus.
Susceptibility of Staph. aureus 209 and its mutants UF-2 and UF-3
differed with the structure of the dye. The original staphylococcal
strain and its 2 mutants were equally susceptible to the action of
dyes of the triphenylmethane group, while the mutants, and
especially UF-2, possessed a considerably higher susceptibility to
acridine dyes than did the original strain; mutant UF-3 was more
susceptible to the action of quinoneimine dyes. Many of the dyes
which depressed cancer cell activity inactivated intracellular
bacteriophage of Escherichia coli. The anticancer substances
Embichin, novoembichin, Thio-Tef, degranol, A4 etimodine, embitol,
and myelosan possessed the same type of antiphage activity, though
in different degrees, while 6-mercaptopurine had no antiphage
properties. Intracellular bacteriophage of E. coli can be
recommended for use as a preliminary or auxiliary in vitro method
for the detection or selection of promising anticancer preps.
- IT 603-45-2, 2,5-Cyclohexadien-1-one, 4-[bis(p-
hydroxyphenyl)methylene]-
(carcinoma inhibition by, bactericidal action and)
RN 603-45-2 HCAPLUS
CN 2,5-Cyclohexadien-1-one, 4-[bis(4-hydroxyphenyl)methylene]- (9CI)
(CA INDEX NAME)

DERWENT-ACC-NO: 1971-75542S

DERWENT-WEEK: 197148

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Quinone electrodes for batteries contg electron
attracting - groups on the quinone

PATENT-ASSIGNEE: BATTELLE-INST EV[BATT]

PRIORITY-DATA: 1970DE-2024724 (May 15, 1970)

PATENT-FAMILY:	PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
	DE 2024724 A		N/A	000	N/A

INT-CL (IPC): H01M029/00

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 2024724A

BASIC-ABSTRACT:

Electrodes for primary and secondary batteries which are rechargeable by oxygen and contain quinones having electron attracting substituents and a conducting material, pref. charcoal.

The electrodes can contain a thermoplast e.g. polythene.

TITLE-TERMS: QUINONE ELECTRODE BATTERY CONTAIN ELECTRON ATTRACT GROUP
QUINONE

DERWENT-CLASS: A15 A17 A85 E14 L03 X16

CPI-CODES: A04-E08; A04-G02E1; A12-E06; E10-A06; L03-E02; L03-E03;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

K0 M121 M111 G100 M532 M531 L951 K431 K432 K499

L140 L199 H341 H342 H343 H601 H608 H609 H685 H602

H720 M510 M520 M540 M781 R043 M414 M901

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Multipunch Codes: 01- 041 046 047 062 064 087 445 477 532 533 535 60- 623 627
688 723

*Patent
for
London*

(5)

Int. Cl.:

H 01 m, 29/00

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

(2)

Deutsche Kl.: 21 k9, 29/00

(10)

(11)

Offenlegungsschrift 2024 724

(21)

Aktenzeichen: P 20 24 724.9

(22)

Anmeldetag: 15. Mai 1970

(43)

Offenlegungstag: 25. November 1971

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: —

(33)

Land: —

(41)

Aktenzeichen: —

(54)

Bezeichnung: Chinonelektroden für Primär- und Sekundärbatterien

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Battelle-Institut e. V., 6000 Frankfurt

Vertreter gem. § 16 PatG: —

(72)

Als Erfinder benannt.

Alt, Hartmuth, Dipl.-Chem. Dr.;
 Köhling, Alfons; 6231 Niederhöchstadt;
 Benda, Klaus von, Dipl.-Chem. Dr., 6236 Eschborn;
 Sandstedt, Gerd, Dr., 666 Frankfurt;
 Binder, Horst, Dipl.-Chem. Dr., 6361 Petterweil

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 2024 724

386-50, 25/70

KDB/mfr

13. Mai 1970

2024724

BATTELLE - INSTITUT E.V., Frankfurt/Main

=====

Chinonelektroden für Primär-
und Sekundärbatterien

=====

Die Erfindung betrifft Elektroden für Primär- und Sekundärbatterien, die als aktives Elektrodenmaterial reversibel reduzierbare chinoide organische Verbindungen, sowie ein leitfähiges Material, vorzugsweise Aktivkohle enthalten.

109848/1083

In Primär- und Sekundärbatterien werden bislang fast ausschließlich anorganische Verbindungen als Elektrodenmaterialien verwendet, obwohl organische Verbindungen zum Teil theoretisch höhere Energiedichten besitzen. In den letzten Jahren sind daher insbesondere organische Halogenverbindungen, Peroxide und Nitroverbindungen auf ihre Eignung als Kathodenmaterialien geprüft worden (1). Das Hauptinteresse galt aromatischen Polynitroverbindungen, da sie eine ungewöhnlich hohe theoretische Kapazität haben und mit sehr hohen Stromdichten entladen werden können (2).

Allen bisher eingehend untersuchten organischen Substanzen ist gemeinsam, daß sie irreversibel reduziert werden und daher nur in Primärbatterien eingesetzt werden können. Zudem liegen die Potentiale der Kathoden relativ niedrig. Ausreichende Zellspannungen lassen sich nur in Kombination mit sehr unedlen Metallen, wie Magnesium, erreichen. Die Selbstentladung derartiger Batterien ist sehr hoch.

Organische Substanzen, die reversibel reduziert werden können, enthalten als Strukturmerkmal zumeist ein chionoides System. Es ist daher versucht worden (3, 4), Chinone als Kathodensubstanz zu verwenden. Die Verbindungen sind jedoch

109848/1083

ORIGINAL INSPECTED

entweder nicht ausreichend beständig oder die Kapazität der Elektrodenmasse ist zu gering. Durch Kondensation mit Formaldehyd lassen sich zwar stabile polymere Chinone erhalten (5), doch müssen erhebliche Mengen Phenol zugesetzt werden, wodurch sich die Energiedichte verschlechtert.

Es wurde nun gefunden, daß man Chinon/Kohle-Elektroden außerordentlicher Stabilität und hoher Kapazität erhält, wenn erfindungsgemäß die Elektroden durch Sauerstoff wieder aufladbar sind und die Chinone als Substituenten elektronenziehende Gruppen enthalten, wobei als leitfähiges Material Aktivkohle vorgesehen ist.

Die Hydrochinone in den Elektroden werden nämlich in Kontakt mit geeigneten Aktivkohlen durch den Sauerstoff zu Chinonen rückoxidiert.

Nach einer vorteilhaften Ausführungsart der Erfindung sind die Elektroden als hydrophobe, luftatmende Chinon/Kohle-Elektroden ausgeführt, so daß sie im Ruhestand durch den Luftsauerstoff wieder geladen werden.

109848/1083

Die Elektroden können vorteilhafterweise substituierte p-Benzochinone, o-Benzochinone oder Diphenochinone mit F, Cl, NO₂, SO₃H oder CN als Substituenten enthalten.

Ferner können die Elektroden erfindungsgemäß Aktivkohlen mit spezifischen Oberflächen von 900 bis 1500 m²/g und als hydrophobe Substanz Polytetrafluoräthylen enthalten.

Eine weitere Ausführungsart besteht darin, daß die chinoiden Verbindungen adsorptiv auf oberflächenreiche Kohle aufgebracht sind.

Schließlich ist es nach der Erfindung vorteilhaft, wenn Chinon und leitfähiges Material mit einem thermoplastischen Kunststoff, wie Polyäthylen, mit oder ohne Zusatz eines Porenbildners, zu einer mechanisch stabilen Elektrode verpreßt und gesintert sind.

Bei Primärbatterien bieten die erfindungsgemäßen Elektroden den Vorteil, daß mit einer kleinen Kathode große Mengen an Anodenmaterial oxidiert werden können. Ein weiterer Vorteil der Chinonelektroden besteht darin, daß die durch den Chinongehalt gegebene Ladungsmenge in Schwefelsäure oder

109848/1083

Ammonchloridlösung bei sehr hohen Stromdichten (500 mA/cm^2) und geringer Polarisation ($< 100 \text{ mV}$) entnommen werden kann. Kapazität und Energiedichte von Primärbatterien lassen sich daher durch Verwendung von hydrophoben Chinon/Kohle-Elektroden erheblich steigern.

Zu guten Ergebnissen führt auch der Einsatz der erfindungsgemäßen Elektroden in Füllbatterien mit flüssigem Brennstoff wie Methanol oder Ameisensäure, da diese Verbindungen an Chinonelektroden nicht oxidiert werden und daher keine Mischpotentiale auftreten.

Auch bei Sekundärbatterien werden Kapazität und Energiedichte erhöht, da die Kapazität der Kathode wegen der selbständigen Wiederaufladung wesentlich geringer ausgelegt werden kann als die Kapazität der Anode.

Literatur:

- (1) E. Voss, Vortrag anlässlich der Tagung "Organische Elektrosynthese" der GDCh-Fachgruppe "Angewandte Elektrochemie", 6.-8. Oktober 1969, Bonn/Rhein; vgl. auch K.H.M. Braeuer, J.A. Harvey, Status Report 1967, US Army Electronics Command, N.J.;

109848/1083

- (2) M.A. Gutjahr u. K.D. Beccu, Chem. Ing. Technik 42,
202 (1970);
- (3) C.K. Morehouse, R. Glicksman, U.S. 2,836,645,
May 27, 1958;
- (4) P. Faber, D.P. 1.035.227, 31 Juli 1958;
- (5) H.G. Cassidy, K.A. Kun, Redox Polymers,
Interscience, 1965.

109848/1083

Patentansprüche

1. Elektroden für Primär- und Sekundärbatterien mit substituierten, reversibel reduzierbaren Chinonen und leitfähigem Material, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektroden durch Sauerstoff wieder aufladbar sind und daß die Chinone als Substituenten elektronenziehende Gruppen enthalten, wobei als leitfähiges Material vorzugsweise Aktivkohle vorgesehen ist.
2. Elektroden nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese als hydrophobe, luftatmende Elektroden ausgeführt sind.
3. Elektroden nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß diese substituierte p-Benzochinone, o-Benzochinone oder Diphenochinone mit F, Cl, NO₂, SO₃H oder CN als Substituenten enthalten.
4. Elektroden nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß diese Tetrachlor-p-benzochinon, 3,3'-Dichlordiphenochinon oder Tetrachlor-diphenochinone enthalten.

109848/1083

5. Elektroden nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß diese Aktivkohlen mit spezifischen Oberflächen von 900 bis 1500 m²/g (gemessen nach BET) und als hydrophobe Substanz Polytetrafluoräthylen enthalten.
6. Elektroden nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die chinoiden Verbindungen adsorptiv auf oberflächenreiche Kohle aufgebracht sind.
7. Elektroden nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Chinon und leitfähiges Material mit einem thermoplastischen Kunststoff, wie Polyäthylen, mit oder ohne Zusatz eines Porenbildners, zu einer mechanisch stabilen Elektrode verpreßt und gesintert sind.

109848/1083